

1/5/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

013531447

WPI Acc No: 2001-015653/200102

XRAM Acc No: C01-004115

**Non-drip silicone elastomer compositions crosslinkable by polyaddition,  
is based on polyorganosiloxanes and used for making joints in situ and/or  
as adhesive, especially for upholstery**

Patent Assignee: RHODIA CHIM (RHOD )

Inventor: BARRANDON G; HOWE F; LOUBET O; MOULIN B; POUCHELON A

Number of Countries: 093 Number of Patents: 009

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
WO 200060011	A1	20001012	WO 2000FR897	A	20000407	200102 B
FR 2791994	A1	20001013	FR 994612	A	19990407	200102
AU 200038264	A	20001023	AU 200038264	A	20000407	200107
BR 200009637	A	20020115	BR 20009637	A	20000407	200214
			WO 2000FR897	A	20000407	
EP 1173518	A1	20020123	EP 2000917162	A	20000407	200214
			WO 2000FR897	A	20000407	
SK 200101412	A3	20020509	WO 2000FR897	A	20000407	200239
			SK 20011412	A	20000407	
CZ 200103582	A3	20020515	WO 2000FR897	A	20000407	200241
			CZ 20013582	A	20000407	
KR 2002034071	A	20020508	KR 2001712838	A	20011008	200271
JP 2002541297	W	20021203	JP 2000609509	A	20000407	200309
			WO 2000FR897	A	20000407	

Priority Applications (No Type Date): FR 994612 A 19990407

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

WO 200060011 A1 F 49 C08L-083/04

Designated States (National): AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY CA CH  
CN CR CU CZ DE DK DM DZ EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE  
KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX NO NZ PL PT RO RU  
SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZW

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH GM GR  
IE IT KE LS LU MC MW NL OA PT SD SE SL SZ TZ UG ZW

FR 2791994 A1 C08L-083/04

AU 200038264 A C08L-083/04 Based on patent WO 200060011

BR 200009637 A C08L-083/04 Based on patent WO 200060011

EP 1173518 A1 F C08L-083/04 Based on patent WO 200060011

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT  
LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI

SK 200101412 A3 C08L-083/04 Based on patent WO 200060011

CZ 200103582 A3 C08L-083/04 Based on patent WO 200060011

KR 2002034071 A C09J-183/06

JP 2002541297 W 44 C08L-083/07 Based on patent WO 200060011

Abstract (Basic): WO 200060011 A1

NOVELTY - Non-drip silicone elastomer compositions crosslinkable by polyaddition are based on polyorganosiloxanes.

DETAILED DESCRIPTION - The composition, of the type comprising polyorganosiloxanes (POS) bearing -Si-(2-6C)alkenyl groups and -Si-H groups, with exclusion of fluorinated POS, comprises at least one thixotropic agent containing at least one fluorinated resin, preferably based on polyfluoroethylene (PFE), and especially on polytetrafluoroethylene (PTFE). The composition preferably comprises

(A) at least one polyorganosiloxane with at least two 2-6C alkenyl groups linked to Si per molecule, (B) at least one polyorganosiloxane containing at least two H atoms linked to Si per molecule, (C) at least one catalyst containing at least one Pt group metal, (D) optional adhesion promoter, preferably consisting of (E.1) at least one alkoxy organosilane containing at least one 2-6C alkenyl group per molecule, (E.2) at least one organosilica compound comprising at least one epoxy radical, and (E.3) at least one chelate of metal M and/or metallic alkoxide of formula  $M(OJ)_n$ ;

n=valency of metal M;

J=1-8C linear or branched alkyl;

M=Ti, Zr, Ge, Li, Mn, Fe, Al or Mg,

(F) optional mineral filler, reinforced or not, (G) polyorganosiloxane containing terminal siloxyl groups with hydrogen functions, (H) optional neutralizer, (I) optional crosslinking inhibitor and/or other typical additives for this type of composition,

and (J) optional inorganic microspherical hollow fillers, expandable or expanded. The composition has preferably Matthis fluidity (FM) below 0.1, more preferably below 0.5, and especially close to 0.

INDEPENDENT CLAIMS are also included for (1) bicomponent system precursor of composition as claimed, consisting of two distinct parts P1 and P2 which are mixed to form the composition, with one of P1 and P2 comprising one or more POS (A and/or D) or (B) bearing one type of crosslinking groups, -Si-alkenyl and Si-H, respectively; (2) application of composition as claimed and/or its bicomponent precursor system, without exclusion of fluorinated POS as possible components, in making in situ joints, especially impact, profiled, injected or extruded joints; (3) joint obtained using application as claimed; (4) application of composition as claimed and/or its precursor system, with no exclusion of fluorinated POS, as adhesive for joining two elements with one layer of said composition and/or system between, followed by crosslinking of elastomer adhesive, preferably by heating, while joined elements are preferably fibrous materials such as non-woven or woven or jersey natural or synthetic material; and (5) glue, preferably for upholstery, comprising composition as claimed and/or precursor system as claimed without exclusion of fluorinated POS as components.

USE - As non-drip elastomer adhesive material for producing joints in situ and also as glue, especially for upholstery.

ADVANTAGE - Silicone elastomer has non-drip and self-adhesive properties.

pp; 49 DwgNo 0/0

Title Terms: NON; DRIP; SILICONE; ELASTOMER; COMPOSITION; CROSSLINK;

POLYADDITION; BASED; JOINT; SITU; ADHESIVE; UPHOLSTERY

Derwent Class: A14; A26; A81; G03; Q65

International Patent Class (Main): C08L-083/04; C08L-083/07; C09J-183/06

International Patent Class (Additional): C08K-003/00; C08K-005/00;

C08L-027/18; C08L-083/05; C08L-083/06; C09J-005/00; C09J-011/00;

C09J-127/12; C09J-183/04; C09J-183/05; C09J-183/07; C09J-183/08;

C09K-003/10; F16J-015/02; C08L-027-18; C08L-083/04

File Segment: CPI; EngPI

?



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>7</sup> : C08L 83/04, C09K 3/10	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/60011 (43) Date de publication internationale: 12 octobre 2000 (12.10.00)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/00897 (22) Date de dépôt international: 7 avril 2000 (07.04.00) (30) Données relatives à la priorité: 99/04612 7 avril 1999 (07.04.99) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHO- DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BARRANDON, Georges [FR/FR]; Le Champs Cidex D 44, F-69440 Mornant (FR). HOWE, Fabienne [FR/FR]; 15, rue Jean Moulin, F-69300 Caluire (FR). LOUBET, Olivier [FR/FR]; 84, rue du Pensionnat, F-69003 Lyon (FR). MOULIN, Bernard [FR/FR]; 9, rue Jean Rousselin, F-69530 Brignais (FR). POUCHELON, Alain [FR/FR]; 2, rue G. Courteline, F-69330 Meyzieu (FR). (74) Mandataires: BOULINGUIEZ, Didier etc.; Cabinet Plasser- aud, 27 Rue de La Villette, F-69003 Lyon (FR).	(81) Etats désignés: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée Avec rapport de recherche internationale.	
(54) Title: NON-DRIP SILICONE ELASTOMER COMPOSITION, CROSSLINKABLE BY POLYADDITION, AND ITS USES FOR MAKING JOINTS IN SITU AS ADHESIVE IN PARTICULAR IN SADDLERY		
(54) Titre: COMPOSITION ELASTOMERE SILICONE NON COULANTE, RETICULABLE PAR POLYADDITION, ET SES APPLICATIONS DANS LA FABRICATION DE JOINTS IN SITU AINSI QU'A TITRE DE COLLE NOTAMMENT POUR SELLERIE		
(57) Abstract <p>The invention concerns silicone elastomer compositions crosslinkable by polyaddition. The purpose of the invention is to produce a non-drip and preferably self-adhesive silicone elastomer crosslinkable by polyaddition. This is achieved by the production of a non-drip silicone elastomer composition crosslinkable by polyaddition, such as those comprising polyorganosiloxanes (POS) bearing C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ≡Si-alkenyl units and ≡Si-H units (excluding fluorinated POS). The invention is characterised in that it contains at least a thixotropic additive comprising at least a fluorinated resin, preferably based on polyfluoroethylene (PTFE). Said composition can be obtained from a Si-Vi polydimethylsiloxane (PDMS) and a Si-H PDMS crosslinked by Pt catalysis. It consists in adding to the composition polytetrafluoroethylene, a filler in particular containing silicone, optionally a ternary adherence promoter (vinyltrimethosilane/glycydoxypropyltrimethoxysilane/butyl ortho-titanate, and other usual additives). The invention also concerns the use of said composition (not excluding the fluorinated POS as possible constituents in said composition) for producing joints in situ and/or as adhesive (in particular in upholstery).</p>		
(57) Abrégé <p>L'invention concerne des compositions élastomères silicones réticulables par polyaddition. L'objectif visé est la mise au point d'un élastomère silicone réticulable par polyaddition, non coulant et de préférence autoadhérent. Cet objectif est atteint par l'invention, qui a pour objet une composition élastomère silicone non coulante, réticulable par polyaddition, du type de celles comprenant des polyorganosiloxanes (POS) porteurs de motifs ≡Si-alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> et de motifs ≡Si-H (à l'exclusion de POS fluorés) caractérisée en ce qu'elle contient au moins un agent thixotropant contenant au moins une résine fluorée, de préférence à base de polyfluoroéthylène (PFE) et plus préférentiellement encore à base de polytétrafluoroéthylène (PTFE). La composition peut être obtenue à partir d'un polydiméthylsiloxane PDMS Si-Vi et d'un PDMS Si-H réticulés par catalyse au Pt. Elle est additionnée de polytétrafluoroéthylène, d'une charge notamment siliceuse, éventuellement d'un promoteur d'adhérence ternaire (vinyltriméthosilane/glycydoxypropyltriméthoxysilane/ortho-titanate de butyle) pour être autoadhérente, et d'autres additifs usuels. L'invention a pour objet l'application de cette composition (sans exclure toutefois les POS fluorés comme constituants possibles de ladite composition) pour la réalisation de joints <i>in situ</i> et/ou à titre de colle (notamment pour sellerie).</p>		

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**COMPOSITION ELASTOMERE SILICONE NON COULANTE, RETICULABLE  
PAR POLYADDITION, ET SES APPLICATIONS DANS  
LA FABRICATION DE JOINTS IN SITU AINSI QU'A TITRE  
DE COLLE NOTAMMENT POUR SELLERIE.**

5

**DOMAINE TECHNIQUE**

Le domaine général de l'invention est celui des compositions élastomères silicones vulcanisables à froid ou à chaud, par polyaddition, les compositions du type bi-  
10 composants polyaddition (RTV 2) voire bi-composants polyaddition à chaud (EVF2) étant plus particulièrement concernées.

La présente invention a donc pour objet une nouvelle composition élastomère silicone non coulante, auto-  
15 adhérente et réticulable par polyaddition.

La présente invention vise également l'application de cette composition non élastomère non coulante, dans la fabrication de joints in situ tels que des joints flués, des joints profilés sur pièce et des joints injectés, ainsi  
20 que les applications de cette composition non coulante dans l'assemblage par collage notamment de pièces de nature textile (e.g. sellerie).

**ART ANTERIEUR**

25 Dans ces applications, il convient de disposer d'une composition élastomère réticulable, dotée de propriétés rhéologiques telles qu'elles puissent être aisément à mise en forme et/ou applicable sur des substrats à assembler et/ou à jointer (bonne fluidité), d'une part, et telle  
30 qu'elle soit apte à conserver la forme qu'on leur a donné au moins pendant le temps nécessaire à la réticulation qui

permet de fixer définitivement le mémoire de la forme visée. On peut qualifier les pâtes de silicone élastomère réticulable dans cet état rhéologique, de non coulantes. Un tel comportement rhéologique non coulant est particulièrement bienvenu dans les applications de formation de joints in situ, de moulage, d'estampage/tampographie et de collage. Il est important en effet dans ces dernières que la composition élastomère ne s'écoule pas dans les interstices. Dans le cas de pièces à coller en textile, cela permet d'éviter une imprégnation trop importante du tissu par la colle.

Pour tenter vainement d'atteindre ces caractéristiques rhéologiques non coulantes, il était envisagé jusqu'alors d'utiliser des thixotropants classiques permettant d'épaissir, dans une juste mesure, les compositions élastomères silicones, sans affecter pour autant leur malléabilité, leur fluidité nécessaire à leur manipulation et à leur mise en forme. Parmi les thixotropants classiques utilisables, on peut citer les systèmes à base d'amine (chaîne polymère de préférence silicone greffé par des fonctions amines primaires ou amines secondaires) ou de polyglycols.

Force est de constater que ces thixotropants classiques n'ont pas permis jusqu'à maintenant d'épaissir de manière satisfaisante toutes les formulations silicones polyaddition pour les rendre non coulantes, et ouvrir ainsi d'intéressantes perspectives dans des applications pour lesquelles cette caractéristique est fondamentale.

Les compositions polyorganosiloxaniques (POS) concernées sont des RTV ou des LSR de polyaddition. Les expressions RTV, LSR sont bien connus de l'homme du métier: RTV est l'abréviation de "Room Temperature Vulcanising" et

LSR est l'abréviation de "Room Temperature Vulcanising" et LSR est l'abréviation de "Liquid Silicone Rubber".

Il est connu d'épaissir les élastomères vulcanisables à chaud (EVC) au peroxyde, à l'aide de PolyTétraFluoroEthylène (PTFE) commercialisée sous la marque téflon®.

C'est ainsi que la demande de brevet japonais n° 60036171 décrit un matériau élastomère comprenant de 0,01 à 50% en poids de PTFE en poudre. Le matériau élastomère peut être, notamment, du silicone contenant un agent de vulcanisation tel qu'un peroxyde organique ainsi qu'éventuellement des charges pulvérulentes du type silice noir de carbone talc. L'incorporation de téflon® est présentée comme améliorant la stabilité dimensionnelle et la longévité de l'élastomère.

La demande de brevet européen n° 618 271 décrit une composition silicone élastomère comprenant :

- (a) 100 parties en poids d'un POS du type SiVi,
- (b) 0,01 - 50 parties en poids d'une poudre de résine fluorée (PTFE),
- (c) 0,01 - 40 parties en poids d'un POS perfluoré,
- (d) 10 à 100 parties en poids d'une poudre de silice renforçante et à une surface spécifique d'au moins 50 m<sup>2</sup>/g,
- (e) un agent de réticulation par exemple de type peroxyde.

Cette composition aurait des propriétés physiques améliorées à l'état réticulé et serait plus facilement obtainable que les compositions de l'art antérieur contenant des poudres de résine fluorées.

La demande de brevet japonais n° 68 00 3980 décrit une composition élastomère silicone comprenant un POS à

fonction Si-alcényle (Si-Vinyle) réticulable par voie radicalaire à l'aide d'un peroxyde organique, la composition comportant également une pâte consistant en 20% de poudre de PTFE dispersée dans un liquide formé par une huile silicone, dans laquelle est dissoute une résine copolymère silicone. Le téflon® est ajouté au mélange résine + huile diorganosiloxane afin d'obtenir une pâte semi translucide. Apparemment l'élastomère silicone ainsi formulé aurait d'excellentes caractéristiques de résistance à la traction, de résistance thermique et de résistance vis-à-vis des huiles et des solvants.

La demande de brevet japonais n° 58194949 concerne une composition élastomère silicone EVC comprenant un POS du type PDMS, une charge pulvérulente, des esters d'acide gras en C<sub>8</sub> et plus, des amides d'acide gras en C<sub>8</sub> ou plus ou de la paraffine, ainsi que 0,01 à 5 parties en poids de résine PTFE en poudre, 100 parties en poids de POS, 10 à 500 parties en poids de charge (silice pyrogénée).

Le rôle du PTFE dans cette composition élastomère silicone de type EVC polycondensation, n'est pas celui d'un thixotropant.

#### BREF EXPOSE DE L'INVENTION

Dans un tel état de la technique, l'un des objectifs essentiels de la présente invention, est de fournir une composition élastomère silicone, réticulable par polyaddition, et dotée d'un comportement rhéologique non coulant.

Un autre objectif essentiel de la présente invention est de fournir une composition silicone élastomère ré-



ticulable par polyaddition, non coulante et en particulier autoadhérente.

Un autre objectif essentiel de la présente invention est de fournir une composition silicone élastomère ré-  
5 ticulable par polyaddition, non coulante, en particulier auto-adhérente, susceptible d'être facilement mise en forme et apte à conserver la forme ainsi façonnée, au moins pendant le temps nécessaire à la réticulation.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de  
10 fournir une composition élastomère silicone, type polyaddition, non coulante et en particulier autoadhérente et qui puisse être obtenue de manière simple et économique.

Un autre objectif essentiel de la présente invention est de fournir un procédé d'application d'une composition  
15 élastomère silicone réticulable et non coulante et en particulier autoadhérente, dans la fabrication de joints in situ tels que des joints flués, des joints profilés en place et des joints injectés.

Un autre objectif essentiel de la présente invention est de fournir un procédé d'application d'une composition  
20 élastomère silicone, réticulable par polyaddition en particulier non coulante et autoadhérente dans le moulage et dans l'estampage (tampographie).

Un autre objectif essentiel de la présente invention est de fournir un procédé d'application de la composition  
25 élastomère silicone réticulable par polyaddition, non coulante en particulier autoadhérente, dans le collage de matériaux fibreux par exemple de textiles, notamment dans la sellerie.

Un autre objectif essentiel de la présente invention est de fournir des joints en élastomère silicone réti-  
30

culé, obtenu in situ, par mise en forme et réticulation d'un précurseur élastomère silicone réticulable non coulant, et en particulier autoadhérent.

Un autre objectif essentiel de la présente invention est de fournir une colle comprenant l'élastomère silicone en particulier non coulant et autoadhérent sus-visé.

Ces objectifs, parmi d'autres, sont atteints par la présente invention qui concerne, en premier lieu, une composition élastomère silicone non coulante, réticulable par polyaddition, du type de celles comprenant des polyorgano-siloxanes (POS) porteurs de motifs  $\equiv\text{Si}$ -alcényle en  $\text{C}_2\text{-C}_6$  et de motifs  $\equiv\text{Si-H}$ , à l'exclusion des POS fluorés, caractérisée en ce qu'elle contient au moins un agent thixotropant contenant au moins une résine fluorée, de préférence à base de polyfluoroéthylène (PFE) et plus préférentiellement encore à base de polytétrafluoroéthylène (PTFE).

Cette mise en œuvre originale et avantageuse de résine fluorée, de préférence de PFE et plus préférentiellement encore de PTFE, permet de contrôler la rhéologie des compositions élastomères silicones réticulables par polyaddition et, en particulier, permet de conférer à ces dernières un comportement viscoélastique non coulant. Ainsi, il est du mérite des inventeurs d'avoir mis en évidence que les résines fluorées, de préférence les PFE et plus préférentiellement encore le PTFE (téflon®), sont un moyen pratique et efficace pour épaissir les formulations silicones réticulables par polyaddition. Cette fonctionnalité intéressante des résines fluorées, de préférence PFE et plus préférentiellement encore du téflon®, n'avait jusqu'alors pas été divulguée, ni même suggérée dans un tel contexte et à de telles fins.

La mise à jour de ce nouvel additif thixotropant pour élastomère silicone polyaddition traditionnellement fluide, est particulièrement appréciée dans les applications en moulage, estampage, tampographie, réalisation de joints in situ et collage notamment de textile.

Au sens de l'invention, on entend par "résine fluorée" tout polymère fluoré contenant des liaisons C-F tels que par exemple :

- polyfluorure de vinyle,
  - 10 - polyfluorure de vinylidène,
  - polytétrafluoroéthylène (PTFE),
  - polymonochlorotrifluoroéthylène,
  - polyfluoropolyéthers,
  - copolymère d'éthylène et de tétrafluoroéthylène,
  - 15 - copolymère de tétrafluoroéthylène et de perfluorovinyléther,
  - copolymère d'éthylèneperfluoro et de propylèneperfluoro,
- Cf. Encyclopedia of Chemical Technology - 4<sup>ème</sup> Edition de 1994, vol. 11 - p. 621-721.

20 Les POS fluorés exclus de la composition selon l'invention sont ceux qui sont substitués par au moins un atome de fluor par molécule.

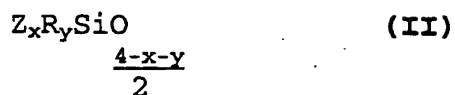
#### DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

25 Suivant une caractéristique, préférée de l'invention, les POS compris dans la composition sont constitués de motifs siloxyles

30



et/ou de motifs siloxyles de formule :



5

formules dans lesquelles les divers symboles ont la signification suivante :

- les symboles R, identiques ou différents, représentent chacun un groupement de nature hydrocarbonée non hydrolysable, ce radical pouvant être :

10

\* un radical alkyle ayant de 1 à 5 atomes de carbone et pouvant comporter de 1 à 6 atomes de chlore,

\* des radicaux cycloalkyle ayant de 3 à 8 atomes de carbone et pouvant contenir de 1 à 4 atomes de chlore,

15

\* des radicaux aryles, alkylaryle ayant de 6 à 8 atomes de carbone et pouvant contenir de 1 à 4 atomes de chlore,

\* des radicaux cyanoalkyle ayant de 3 à 4 atomes de carbone ; les groupes méthyle ; éthyle ; propyle ; isopropyle ; butyle ; isobutyle ; n-pentyle ; t-butyle ; chlorométhyle ; dichlorométhyle ;  $\alpha$ -chloroéthyle ;  $\alpha,\beta$ -dichloroéthyle ;  $\beta$ -cyanoéthyle ;  $\gamma$ -cyanopropyle ; phényle ;  $p$ -chlorophényle ; m-chlorophényle ; dichloro-3,5 phényle ; trichlorophényle ; tétrachlorophényle ; o-,p- ou m-totyle ; xylyle comme diméthyl-2, 3 phényle, diméthyl-3,4 phényle, étant préférés ;

20

25

les radicaux méthyle et phényle étant particulièrement préférés ;

30

- les symboles Z, représentant chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkényle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> (de préférence vinyle) ;

- n = un nombre entier égal à 0, 1, 2 ou 3 ;
- x = un nombre entier égal à 0, 1, 2 ou 3 ;
- y = un nombre entier égal à 0, 1, ou 2 ;
- la somme x + y se situe dans l'intervalle allant de  
5 1 à 3.

La nature du polyorganosiloxane et donc les rapports entre les motifs siloxyles (I) et (II) et la répartition de ceux-ci, sont comme on le sait, choisis en fonction du traitement de réticulation qui sera effectué sur la composition durcissable en vue de sa transformation en élastomère.  
10

Comme exemples de motifs siloxyles de formule (II) constituant le POS, on peut citer : vinyl diméthylsiloxyle, vinylphénylméthylsiloxyle, vinylméthylsiloxyle et vinylsi-  
15 loxyle.

Les motifs diméthylsiloxyle méthylphénylsilyle diphénylsiloxyle, méthylsiloxyle et phénylsiloxyle sont des exemples de motifs siloxyle de formule (I) du POS.

Des exemples de POS sont des composés linéaires et  
20 cycliques comme les diméthylpolysiloxanes à extrémités diméthylvinylsilyle,  
les copolymères (méthylvinyle) (diméthyl) polysiloxanes à extrémités triméthylsilyles,  
les copolymères (méthylvinyle) (diméthyle) polysiloxanes à ex-  
25 trémités diméthylvinylsilyles, les méthylvinyl- polysiloxanes cycliques.

Les compositions polyorganosiloxanes selon l'invention peuvent être bicomposantes ou monocomposantes. Elles réticulent à température ambiante ou à la chaleur par des  
30 réactions de polyaddition, essentiellement par réaction de groupements hydrogéo-silylés sur des groupements alkényl-

silylés, en présence d'un catalyseur métallique, généralement à base de platine, sont décrites par exemple dans les brevets US-A-3 220 972, 3 284 406, 3 436 366, 3 697 473 et 4 340 709. Les polyorganosiloxanes entrant dans ces compositions sont en général constitués par des couples à base, d'une part, d'un polysiloxane linéaire, ramifié ou réticulé constitué de motifs (II) dans lesquels le reste Z représente un groupement alkényle en  $C_2-C_6$  (de préférence vinylyle), et où x est au moins égal à 1, éventuellement associés à des motifs (I), et d'autre part, d'un hydrogénéopolysiloxane linéaire, ramifié ou réticulé constitué de motifs (II) dans lesquels le reste Z représente alors un atome d'hydrogène et où x est au moins égal à 1, éventuellement associés à des motifs (I).

Plus précisément, la composition selon l'invention comprend outre l'agent thixotropant à base de résine fluorée, de préférence PFE et plus préférentiellement encore PTFE :

- A. au moins un polyorganosiloxane présentant, par molécule, au moins deux groupes alcényles, en  $C_2-C_6$  liés au silicium,
- B. au moins un polyorganosiloxane présentant, par molécule, au moins deux atomes d'hydrogène liés au silicium,
- C. une quantité catalytiquement efficace d'au moins un catalyseur, composé d'au moins un métal appartenant au groupe du platine,
- D. éventuellement au moins une résine POS, de préférence porteuse de radicaux Z = alcényle ou  $C_2-C_6$  ou H lié au silicium,

E. éventuellement un promoteur d'adhérence, de préférence tertiaire, et plus préférentiellement encore consistant en :

- 5 E.1. au moins un organosilane alcoxylé contenant, par molécule, au moins un groupe alcényle en C2-C6,
- E.2. au moins un composé organosilicié comprenant au moins un radical époxy,
- 10 E.3. au moins un chélate de métal M et/ou un alcoxyde métallique de formule générale :  $M(OJ)_n$ , avec  $n$  = valence de M et J : alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, M étant choisi dans le groupe formé par : Ti, Zr, Ge, Li, Mn, Fe, Al et Mg.,
- 15 F. éventuellement, une charge minérale, renforçante ou non,
- G. Un polyorganosiloxane qualifié d'allongeur et présentant des motifs siloxyles terminaux à fonctions hydrogéo,
- 20 H. éventuellement un neutralisant,
- I. éventuellement un inhibiteur de réticulation et/ou autre(s) additif(s) en usage dans ce type de compositions,
- J. et éventuellement des charges microsphériques
- 25 creuses inorganiques expansées ou expansibles.

Les compositions selon l'invention peuvent être de type RTV ou LSR. A titre indicatif, les compositions silicone RTV élastomères réticulables ont une viscosité  $\eta_{RTV}$  à 30 25°C, telle que  $\eta_{RTV} \leq 100\,000$  mPa.s et les compositions si-

licones LSR élastomères réticulables ont une viscosité  $\eta_{\text{LSR}}$ , telle que

$$100\ 000 < \eta_{\text{LSR}} \leq 1\ 000\ 000 \text{ mPa.s.}$$

S'agissant des POS polyaddition mis en œuvre dans  
5 les compositions selon l'invention (POS A - voire D), on en distingue plusieurs classes qui se différencient par leur viscosité et qui définissent des compositions élastomères silicones polyaddition de type RTV ou LSR.

Dans le cas des compositions RTV réticulant par des  
10 réactions de polyaddition, le (ou les) constituant(s) polyorganosiloxane(s) porteur(s) de groupements alkényl-silylés présentent avantageusement une viscosité  $\eta$  à 25°C :

$$2\ 500 \leq \eta \leq 100\ 000 \text{ mPa.s.}$$

Dans le cas des compositions LSR réticulant par des  
15 réactions de polyaddition, le(ou les) constituant(s) polyorganosiloxane(s) porteur(s) de groupements alkényl-silylés ont, par exemple une viscosité  $\eta'$  à 25°C :

$$10\ 000 \leq \eta' \leq 200\ 000 \text{ mPa.s.}$$

Dans les cas des compositions polyorganosiloxanes  
20 RTV ou LSR, le (ou les) constituant(s) polyorganosiloxane(s) B porteur(s) de groupements hydrogène-silylés a(ont) généralement une viscosité à 25°C au plus égale à 10 000 mPa.s et, de préférence, comprise entre 5 et 1000 mPa.s.

25 Toutes les viscosités dont il est question dans le présent exposé correspondent à une grandeur de viscosité dynamique à 25°C mesurée, de manière connue en soi, à un gradient de vitesse de cisaillement représentatif de son utilisation.



Selon une variante, il est envisageable que la composition selon l'invention comprenne des mélanges de POS différents par leur nature et/ou par leur viscosité.

Concernant le polyorganohydrogénosiloxane B, il est  
5 avantageusement choisi parmi les homopolymères et les copolymères linéaires, cycliques ou en réseau présentant en moyenne, par molécule, de préférence au moins 3 atomes d'hydrogène liés à des atomes de silicium différents et dont les radicaux organiques liés aux atomes de silicium  
10 sont choisis parmi les radicaux méthyle, éthyle ; 60% molaire au moins de ces radicaux (et de préférence la totalité de ces radicaux) étant des radicaux méthyle.

Selon une disposition avantageuse, le POS (B) est utilisé en quantité telle que le rapport molaire des fonctions hydrures du POS (B) sur les groupes vinyles POS (A)  
15 soient compris entre 1,1 et 4.

Des exemples de motifs siloxyles composant le POS (B) sont  $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ ,  $\text{H}(\text{CH}_3)\text{SiO}_{2/2}$ ,  $\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{2/2}$ .

A titre d'exemples de POS (B), on peut citer :

- 20 - Les diméthylpolysiloxanes à extrémités hydrogénodiméthylsilyles,
- Les copolymères à motifs (diméthyle)-(hydrogénométhyle) polysiloxanes à extrémités triméthylsilyles,
- Les copolymères à motifs (diméthyle)(hydrogénométhyle)  
25 polysiloxanes à extrémités hydrogénodiméthylsilyles,
- Les (hydrogénométhyles)polysiloxanes à extrémités triméthylsilyles,
- Les (hydrogénométhyles)polysiloxanes cycliques.

Les catalyseurs (C) sont également bien connus. On utilise, de préférence, les composés du platine et du rhodium. On peut, en particulier, utiliser les complexes du platine et d'un produit organique décrit dans les brevets  
5 US-A-3 159 601, US-A-3 159 602, US-A-3 220 972 et les brevets européens EP-A-0 057 459, EP-A-0 188 978 et EP-A-0 190 530, les complexes du platine et d'organosiloxanes vinylés décrits dans les brevets US-A-3 419 593, US-A-3 725 334, US-A-3 377 432 et US-A-3 814 730. Le catalyseur générale-  
10 ment préféré est à base de platine. Dans ce cas, la quantité pondérale de catalyseur (C) calculée en poids de platine-métal, est généralement comprise entre 2 et 400 ppm, de préférence entre 5 et 50 ppm, basée sur le poids total de la composition.

15 La résine (D) est porteuse de motifs siloxyle alcénylés de préférence vinylés de type  $M^{vi}$  et  $D^{vi}$ . Les substituants organiques des motifs siloxyle MDT et/ou Q de ces résines sont, par exemple, des radicaux méthyles isopropyl-tertibutyle, n-hexyle ou phényle.

20 Ces résines silicone sont des POS ramifiés bien connus, dont les procédés de préparation sont décrits dans de très nombreux brevets.

Comme exemples de résines utilisables, on peut citer les résines MQ, MDQ, TD et MDT. Plus précisément, il  
25 peut s'agir en pratique d'une résine de type  $M M^{vi} D D^{vi} Q$ . Ces résines (D) peuvent être solides ou liquides à température ambiante. Elles peuvent être incorporées dans des émulsions aqueuses ou bien être en solution dans un solvant organique ou une huile silicone. Elles peuvent également se  
30 présenter sous forme d'émulsions aqueuses. Des émulsions aqueuses de résine silicone utilisables sont, par exemple,

décrites dans les brevets US-A-4 028 339, US-A-4 052 331, US-A-4 056 492, US-A-4 525 502 et US-A-4 717 599 cités comme références.

Le promoteur d'adhérence E, de préférence tertiaire, est du type de celui décrit dans le brevet français n° 2 719 598 incorporé dans le présent exposé par référence. Il est à noter que dans le cas où la composition comprend un allongeur G, alors l'organosilane alcoxylé E.1 comprend, de préférence, au moins un groupe alcényle en C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> par molécule.

En ce qui concerne le composé E.3, il peut consister dans, ou comprendre, un chélate métallique. Le métal M choisi peut comporter ainsi un ou plusieurs ligands tels que ceux dérivés notamment d'une  $\beta$ -dicétone, comme par exemple l'acétylacétone. Le composé E.3 peut consister encore dans, ou comprendre, un alcoxyde métallique ayant la formule M(OJ), définie supra où les radicaux alcoxy sont par exemple les radicaux n-propoxy et n-butoxy. A noter que, dans cette formule, un ou plusieurs radicaux alcoxy OJ peuvent être remplacés par un ou plusieurs ligands constitutifs d'un chélate, comme par exemple un ligand acétylacétonate.

Les composés E.3 préférés sont ceux dans lesquels le métal M est choisi dans la liste suivante : Ti, Zr, Ge, Mn, Al.

On précisera que le titane est plus particulièrement préféré.

Des exemples concrets de composés E.3. qui conviennent bien, sont ceux dans la structure desquels le métal M est choisi dans la liste : Ti, Zr, Ge, Mn et Al et est associé :

- S'agissant d'un chélate : à des ligands de type acétylacétonate,
- S'agissant d'un alcoxyde : à des radicaux n-propoxy ou n-butoxy.

5           La charge facultative F mise en œuvre peut être avantageusement une charge siliceuse renforçante F.1 traitée in situ par un agent de compatibilisation, de préférence de type hexaméthylidisilazane HMDZ, en présence du POS (A).

10           Par traitement in situ de la charge siliceuse, on entend la mise en présence de la charge et de l'agent de compatibilisation avec au moins une portion d'huile silicone polyorganosiloxane (A). De manière particulièrement préférée, cela consiste essentiellement à introduire de  
15 l'agent de compatibilisation (AC) en deux temps dans le milieu de préparation :

- d'une part, avant et/ou sensiblement simultanément à la mise en présence d'au moins une partie de l'huile silicone mise en œuvre avec au moins une  
20 portion de la charge siliceuse utilisée, cette introduction d'AC (portion 1) s'opérant en une ou plusieurs fois et correspondant à une proportion inférieure ou égale à 8%, de préférence à 5% et, plus préférentiellement encore, à 3% en poids sec  
25 par rapport à la charge totale ;
- et d'autre part (portion 2), après cette mise en présence d'huile silicone/charge.

L'agent de compatibilisation de la portion (1) est ainsi choisi parmi des molécules qui satisfont à au moins  
30 deux critères :

-présenter une interaction forte avec la silice (liaisons hydrogène) et avec l'huile silicone environnante;

-être elles-mêmes ou leurs produits de dégradation, aisément évacuables du mélange final par chauffage sous vide ou sous courant gazeux.

Les composés de bas poids moléculaire sont donc préférés.

L'agent de la portion (1) pourra être par exemple :

- Un silazane, de préférence un disilazane, ou leurs mélanges, l'hexaméthylidisilazane (HMDZ) étant préféré et pouvant être associé au divinyltétraméthylidisilazane
- un siloxane hydroxylé di- ou de préférence monofonctionnel,
- une amine telle que l'ammoniaque ou une alkylamine de bas poids moléculaire comme la diéthylamine,
- un acide organique de bas poids moléculaire comme les acides formique ou acétique,
- et est de préférence mis en œuvre en présence d'eau.

les agents de compatibilisation de la portion (2) peuvent être choisis parmi les différents silazanes et disilazanes rencontrés ci-dessus, pris seuls ou en mélanges entre eux, de préférence parmi les disilazanes, l'hexaméthylidisilazane associé ou non au divinyltétraméthylidisilazane étant particulièrement préféré.

Ce traitement in situ de silice par l'HMDZ est décrit en détail dans la demande de brevet WO-A-98/58997, qui est incorporée dans son intégralité dans le présent exposé par référence. Dans le cas où pareil traitement conduit à un pH basique, on peut ajouter dans la dispersion un neu-

tralisant (H) tel que, par exemple, un acide faible (acide acétique ou phosphorique e.g.) ou une charge de silice telle que le quartz broyé.

La charge F utilisable peut également être une charge renforçante F.2 et, de préférence, une charge siliceuse.

Les charges siliceuses renforçantes F.2 peuvent être avantageusement prétraitées, e.g. par des chlorosilanes, des cyclosiloxanes ou de l'HMDZ, ou d'autres composés organosiliciques habituellement employés pour cet usage, tels que des organochlorosilanes, des diorganocyclopolsiloxanes, des heaorganodisiloxanes, des hexorganodisilazanes ou des diorganocyclopolsilazanes (brevets français FR-A-1 126 884, FR-A-1 136 885, FR-A-1 236 505, brevet anglais GB-A-1 024 234).

Les charges siliceuses renforçantes F.1 et F.2 sont choisies parmi les silices colloïdales, les poudres de silice de combustion et de précipitation ou leurs mélanges.

Ces poudres siliceuses présentent une taille moyenne de particule généralement voisine ou inférieure à 0.1  $\mu\text{m}$  et une surface spécifique BET supérieure à 50  $\text{m}^2/\text{g}$ , de préférence comprise entre 50 et 400  $\text{m}^2/\text{g}$ , notamment entre 90 et 350  $\text{m}^2/\text{g}$ .

L'utilisation d'une charge non renforçante ou de bourrage F.3. n'est pas exclue en complément.

Parmi les charges semi-renforçantes ou de bourrage F.3 de complément, on peut citer notamment les terres de diatomées, le quartz broyé et le zircon broyé.

D'autres charges complémentaires semi-renforçantes ou de bourrage sont, par exemple, le noir de carbone, le dioxyde de titane, l'oxyde d'aluminium, l'alumine hydratée,

la vermiculite expansée, la vermiculite non expansée, le carbonate de calcium, l'oxyde de zinc, le mica, le talc, l'oxyde de fer, le sulfate de baryum et la chaux éteinte.. Ces charges complémentaires ont une granulométrie généralement comprise entre 0,1 et 300  $\mu\text{m}$  et une surface BET inférieure à 100  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Ces charges F.1, F.2, F.3 pourront être présentes à raison de 5 à 30%, de préférence de 15 à 25% pour les charges renforçantes et de 5 à 40%, de préférence de 10 à 30% pour les charges semi-renforçantes ou de bourrage, par rapport à la composition totale sans les microsphères.

Le POS allongeur G facultatif peut être un POS présentant des motifs siloxyles terminaux de type :  $\text{HR}^0_2\text{SiO}_{1/2}$  Avec  $\text{R}^0$  identique ou différent entre eux et correspondant à un groupement alkyle ou linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1\text{-C}_6$  et/ou un aryle substitué ou non,  $\text{R}^0$  étant préférentiellement  $\text{CH}_3$ .

Outre ces motifs terminaux, ce POS (G) est, par ailleurs, un polydiorganosiloxane, de préférence un polydiméthylsiloxane.

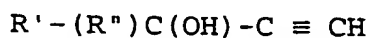
A titre d'exemples de POS (G) on peut citer le poly(diméthylsiloy)- $\alpha,\omega$ -(diméthylhydrogénosiloxy)siloxane. En pratique, ce PDMS  $\alpha,\omega$ -hydrogéné peut être un produit commercial tel que le RHODORSIL® 620 H2 de la Société RHODIA CHIMIE.

S'agissant de l'éventuel inhibiteur de réticulation I, on peut mettre en œuvre au moins un ralentisseur de réaction d'addition choisi parmi les composés suivants :

- POS substitué par au moins un alcényle (de préférence un vinyle) pouvant se présenter éventuellement sous forme cyclique ; le tétraméthylvinyltétrasiloxane étant particulièrement préféré ;

- la pyridine,
- les phosphines et les phosphites organiques,
- les amides insaturés,
- les maléates alkylés,
- 5 - et les alcools acétyléniques.

Ces alcools acétyléniques, (Cf. FR-B-1 528 464 et Fr-A-2 372 874), qui font partie des bloqueurs thermiques de réaction d'hydrosilylation préférés, ont pour formule :



10 formule dans laquelle,

- R' est un radical alkyle linéaire ou ramifié, ou un radical phényle ;
- R'' est H ou un radical alkyle linéaire ou ramifié, ou un radical phényle ;
- 15 - Les radicaux R', R'' et l'atome de carbone situé en  $\alpha$  de la triple liaison pouvant éventuellement former un cycle;

le nombre total d'atomes de carbone contenu dans R' et R'' étant d'au moins 5, de préférence de 9 à 20.

20 Lesdits alcools sont, de préférence, choisis parmi ceux présentant un point d'ébullition supérieur à 250°C. On peut citer à titre d'exemples :

- L'éthynyl-1-cyclohexanol-1 ;
- Le méthyl-3 dodécyne-101-3 ;
- 25 - Le triméthyl-3,7,11 dodécyne-1 01-3 ;
- Le diphényl-1,1 propyne-2 01-1 ;
- L'éthyl-3 éthyl-6 nonyne-1 01-3 ;
- Le méthyl-2 butyne-3 01-2 ;
- Le méthyl-3 pentadécyne-1 01-3.



On recherchera également un diamètre après expansion (in situ ou d'origine) compris notamment entre 10 et 150, en particulier entre 20 et 100  $\mu\text{m}$ .

Ces microsphères seront présentes notamment à raison de 1 à 30% en poids, de préférence de 2 à 10 % et plus préférentiellement de plus de 3 ou 4% en poids par rapport à la composition totale.

De manière connue en soi, la composition élastomère silicone peut être additionnée d'un ou plusieurs autres additif(s) classique(s) comme, par exemple, les colorants.

De préférence, l'agent thixotropant à base de résine polyfluoroéthylène, de préférence de PTFE se présente sous forme pulvérulente sèche ou en dispersion - de préférence aqueuse - incorporée à raison de 0,1 à 10%, de préférence 1 à 5% en poids sur sec par rapport à la matière sèche totale de la composition.

Selon une caractéristique préférée de l'invention, la composition possède une fluidité Matthis (FM) telle que:

	$FM < 1,0$
20 de préférence	$FM < 0,5$
et plus préférentiellement encore	$FM = 0.$

La mesure Matthis est bien connue de l'homme de l'art.

Il s'agit d'un essai de fluage sur une paroi verticale de 300 mm où on note la distance parcourue par le produit pendant 1 minute.

L'essai est pratiqué sur un fluidimètre Matthis.

L'appareil est constitué d'une planchette avec une rainure au bout de laquelle se trouve une petite cavité hémisphérique ; la rainure est bordée d'une graduation milli-

Ces alcools  $\alpha$ -acétyléniques sont des produits du commerce.

Un tel ralentisseur (I) est présent à raison de 3 000 ppm au maximum, de préférence à raison de 100 à 2000 pm  
5 par rapport au poids total des organopolysiloxanes (1) et (2).

Les charges microsphériques (J) sont de préférence des microsphères organiques expansibles comportant, comme cela est connu en soi, une paroi polymère renfermant un li-  
10 quide ou un gaz. On provoque l'expansion de ces microsphères en les chauffant au delà du point de ramollissement du polymère et à une température suffisante pour vaporiser le liquide ou dilater convenablement le gaz, lequel peut être par exemple un alcane tel que isobutane ou isopentane. La  
15 paroi peut consister, comme cela est connu en soi, en polymères ou copolymères, par exemple préparés à partir de monomères chlorure de vinyle, chlorure de vinylidène, acrylonitrile, méthacrylate de méthyl ou styrène ou mélanges de polymères et/ou copolymères, par exemple, notamment de co-  
20 polymères acrylonitrile/méthacrylonitrile, copolymère acrylonitrile/chlorure de vinylidène. Voir notamment US-A-3 615 972.

On peut les incorporer dans la composition indifféremment à l'état expansé ou avant leur expansion, que l'on  
25 pourra induire, par chauffage approprié, lors de la réticulation de la composition.

Avant leur expansion, les microsphères auront de préférence un diamètre compris entre 3 et 50  $\mu\text{m}$ , plus particulièrement entre 5 et 30  $\mu\text{m}$ .

métrique. On remplit la cavité hémisphérique du fluidimètre avec la pâte à évaluer et on en arase la surface.

Simultanément, on redresse l'appareil et on déclenche le chronomètre.

5 Lorsque une minute est écoulée, on remet l'appareil en position horizontale et on lit la distance parcourue par la pâte sur l'échelle graduée de l'appareil.

La lecture est effectuée en mm.

La fluidité est d'autant plus importante que la  
10 distance parcourue est grande.

Cette fluidité Matthis FM reflète bien le comportement rhéologique non coulant propre aux compositions selon l'invention.

Selon un autre de ses aspects, la présente inven-  
15 tion est relative à un système précurseur bicomposant de la composition silicone décrite supra. Un tel système précurseur se présente en deux parties  $P_1$  et  $P_2$  distinctes, destinées à être mélangées pour former la composition, l'une de ces parties  $P_1$  ou  $P_2$  comprenant le catalyseur (C) et un  
20 ou plusieurs POS (A et/ou D) ou (B) porteurs d'une seule espèce de groupements de réticulation respectivement  $\equiv\text{Si-alcényle}$  et  $\equiv\text{Si-H}$ .

Une autre caractéristique de ce système précurseur dans le cas où il comprend du promoteur E, est que sa par-  
25 tie  $P_1$  ou  $P_2$  contenant le polyorganosiloxane (B) uniquement porteur de  $\equiv\text{Si-H}$ , est exempte de composés (E.3) contenus dans le promoteur (E) et sa partie  $P_1$  ou  $P_2$  incluant le composé (E.1) du promoteur (E) ne comprend pas le catalyseur (C) ; la charge F.1 traitée in situ éventuellement  
30 présente, est avantageusement comprise dans la ou les parties  $P_1$  ou  $P_2$  qui contiennent le polyorganosiloxane A.

La détermination et l'optimisation de la composition des deux parties  $P_1$  et  $P_2$  pour éviter de mettre en présence dans l'une des parties des espèces susceptibles de réagir ensemble, font partie des capacités normales de l'homme du métier.

La viscosité des parties  $P_1$  et  $P_2$  et de leur mélange peut être ajustée en jouant sur les quantités des constituants et en choisissant les polyorganosiloxanes de viscosité différente.

A titre d'exemples de produit commercial pour le PTFE utilisable dans les compositions selon l'invention, on peut citer le téflon® 6C-N commercialisé par DUPONT DE NEMOURS. Il s'agit d'une poudre ayant une granulométrie de  $500 \pm 150 \mu\text{m}$ . Il peut s'agir également de téflon® MP qui sont des poudres blanches de PTFE qui diffèrent des autres présentations du PTFE en granulé et en poudre fine, par la taille de leur particule qui est très petite puisqu'elle est de l'ordre de 2 à  $20 \mu\text{m}$ . Ces poudres téflon® sont aussi accessibles en dispersion aqueuse.

20

#### APPLICATION INDUSTRIELLE

La présente invention englobe également tout un volet d'application de la composition élastomère silicone telle que définie ci-dessus réticulable par polyaddition et additionnée de téflon®, mais sans exclure toutefois les POS fluorés comme constituants possibles de ladite composition.

Les compositions conformes à l'invention (sans exclusion de celles comprenant des POS fluorés) peuvent être employées pour de multiples applications, comme le jointoiement dans l'Industrie (automobile et transport, élec-

troménager, électrotechnique) et l'assemblage des matériaux les plus divers (métaux, matières plastiques, verre et céramique).

Pour ce qui est du jointolement, elles conviennent plus spécialement pour la formation de joints "in-situ" utilisés dans l'industrie. Ces joints "in-situ" englobent plusieurs types, à savoir les joints "flués" également appelés joints écrasés, les joints profilés sur pièce (JPP) également appelés joints en forme et enfin les joints injectés.

Les joints "flués" sont formés à la suite de l'application d'un cordon thixotrope des compositions sur la zone de contact entre deux éléments puis l'autre élément est aussitôt appliqué sur le premier ; il en résulte un fluage du cordon avant qu'il ne soit transformé en élastomère par chauffage de l'ensemble. Une fois la composition silicone réticulée, la cohésion de l'élastomère assure alors l'assemblage et l'étanchéité.

Dans l'industrie automobile, ce type de joints s'adressera à des assemblages ne devant pas être couramment démontés (joints de boîtier de sortie d'eau...). dans l'électroménager, on peut citer l'assemblage de plaques de four, l'assemblage de plaques de cuisson vitrocéramiques et l'assemblage de fer à repasser.

Par rapport aux techniques d'étanchéité traditionnelles du type joint liège/élastomère prédécoupé, joint chaussé, joint torique, le joint "flué" à base de Compositions Silicone selon l'Invention ci-après dénommés CSI (étant précisé que, pour les applications, la CSI peut comprendre au moins un POS fluoré comportant au moins un fluor par molécule) permet une efficacité accrue de l'étanchéité,

et cela notamment pour les trois groupes de raisons suivantes :

1. Produit silicone performant :

- Thixotrope,
- 5 · Réticulation rapide, 1 minute à 150°C,
- Adhérence élevée sur des matériaux les plus divers (matières plastiques, métaux, verres)
- Long "pot life" du produit mélangé, 8 heures à température ambiante,
- 10 · Haute tenue au vieillissement thermique,
- Bonne résistance aux agressions chimiques (eau, huiles, liquides de refroidissement),
- Comportement mécanique indifférent aux écarts de température (-70 à +250°C)
- 15 · Etanchéité flexible absorbant les vibrations
- Gain de poids par rapport aux joints traditionnels

2. Possibilité d'automatisation offrant grâce à la thixotropie des CSI :

- 20 · Une parfaite maîtrise de la dépose du cordon
- Une mise en œuvre très rapide
- Une bonne reproductibilité

3. Solution d'étanchéité pratique permettant dans certains cas :

- 25 · La simplification du profil des pièces (pas d'usinage)
- La réduction du nombre de points de serrage (forte adhérence des CSI).

Ces qualités techniques se complètent par des avantages économiques :

- Faible coût des essais de faisabilité,
- Matière première et mise en œuvre moins coûteu-  
5 ses qu'un joint moulé ou prédécoupé (coût de l'étanchéité divisé par 5 à 10, hors amortissement du matériel de mise en œuvre)
- Pas de stocks de joints, accompagnés de références multiples
- 10 - Pas de manipulation (manuelle ou robotisée) de joints souples
- Un seul produit et un seul équipement peuvent réaliser plusieurs profils différents de joint
- Contrôle d'étanchéité rapide par mise sous fai-  
15 ble pression d'air quelques minutes après l'assemblage et le serrage des pièces.

Les joints "profilés sur pièce" (JPP) sont également obtenus à la suite de l'application d'un cordon pâteux  
20 des compositions sur la zone de contact entre deux éléments à assembler. Toutefois, après la dépose du cordon pâteux sur l'un des éléments on réticule par chauffage le cordon en élastomère puis on applique le deuxième élément sur le premier. Il en résulte qu'un tel assemblage est aisément  
25 démontable puisque l'élément qui est appliqué sur celui ayant reçu le joint, n'adhère pas à ce joint. Par ailleurs, le joint, par son caractère élastomérique, épouse les irrégularités des surfaces à jointoyer de ce fait, il est inutile d'usiner soigneusement les surfaces devant être mises  
30 en contact les unes avec les autres et de serrer avec force les assemblages obtenus ; ces particularités permettent de

supprimer, dans une certaine mesure, les joints de fixation, des entretoises, des nervures destinées habituellement à raidir et renforcer les éléments d'assemblages.

Le JPP est un cordon fermé d'élastomère silicone de section ovoïde déposé selon un profil bien défini, devant assurer l'étanchéité de deux (ou plusieurs) pièces démontables.

La compression et la cohésion du matériau élastomérique en CSI assurent alors l'étanchéité. Le niveau suffisant de propriétés avant la première compression permet des démontages et remontages successifs des deux (ou plusieurs) pièces, tout en garantissant une parfaite étanchéité.

Les JPP en CSI apportent de nombreux avantages pour les applications d'étanchéité industrielles :

1. bon niveau de thixotropie des CSI, d'où la possibilité d'automatisation offrant :

- une parfaite maîtrise dimensionnelle du joint
- un positionnement exact (pas de risque de déchirure)
- une bonne reproductibilité

2. produit silicone performant :

- très bonne vitesse de prise (1 min. à 150°C)
- long "pot-life", 8 heures à température ambiante
- très bonne adhérence sur tous les substrats (verre, métaux, matières plastiques)
- haute tenue thermique (-60 à + 250°C)
- bonne tenue au vieillissement
- hautes performances mécaniques
- bonne résistance aux agressions, chimiques (eau, huiles, liquides de refroidissement)



- très faible déformation rémanente à la compression
- faible gonflement dans les liquides moteurs
- amortissement des vibrations

5 3. solution d'étanchéité pratique :

- démontage aisé : bon accrochage de joint sur la pièce équipée, et bonne anti-adhérence sur l'autre pièce
- réemploi après démontage

Ces qualités techniques se complètent par avantages

10 économiques :

- coût faible des essais de faisabilité (pas de moules successifs)
- matière première et mise en œuvre moins coûteuses qu'un joint moulé
- 15 - pas de stock de joints, accompagnés de références multiples
- pas de manipulation (manuelle ou robotisée) de joints souples
- un seul produit et un seul équipement peuvent
- 20 réaliser successivement plusieurs profils différents de joint
- réticulation rapide : gain d'énergie et en cadence par un montage immédiat (aucun stock intermédiaire)
- 25 - contrôle qualité rapide (test visuel, mise en pression de la pièce)
- un seul élément fini, JPP solidaire de la pièce, par rapport à deux éléments pour une solution classique, joint moulé et pièce.

Dans le secteur du transport, les applications d'étanchéité par JPP avec les compositions CSI peuvent être étendues à toutes les pièces moteur exigeant une démontabilité telles à titre d'exemples :

- 5           - Couvre-culasse
- Pompe à huile
- Carter d'huile
- Carter de distribution
- Guide d'embrayage

10           Les matériaux constituant ces pièces et sur lesquels les CSI sont parfaitement adhérents peuvent être la fonte, l'aluminium, la tôle galvanisée, la tôle électrozinguée, la tôle peinte avec peinture cataphorèse, le polyamide, les résines phénoplastes etc...

15           Dans le secteur de l'électroménager, différentes applications JPP des ESA peuvent être citées :

- Portes de fours électriques, ou à gaz
- Portes de fours micro-ondes, ou mixtes
- Tambour de machines à laver

20           Les applications de JPP en CSI envisageables dans l'industrie électrotechnique et électronique sont

- Couvercles de boîtiers électriques ou électroniques
- Cartes électroniques.

25           Pour ce qui est des joints injectés, ils sont formés en milieu confiné, dans des cavités souvent closes ou dans des moules préalablement enduits d'agents de démoulage. Les compositions placées dans ces cavités se transforment rapidement par chauffage en élastomère dont les propriétés sont identiques à celles d'élastomère découlant  
30 du durcissement des compositions à l'air ambiant. Pour le

surmoulage des joints, il suffira de retirer le moule après réticulation de produit adhérent parfaitement sur le support du plan de joint.

Ainsi, selon un premier mode d'utilisation, l'invention vise l'application de la composition siliconée ou du système bi-composant tels que définis ci-dessus, sans exclusion des POS fluorés comme constituants possibles de ladite composition à la fabrication de joints "in situ", de préférence des joints écrasés, des joints profilés sur pièce ou des joints injectés ou extrudés.

S'agissant du procédé d'application visé ci-dessus et concernant plus spécialement la réalisation de joints écrasés, il est caractérisé en ce qu'il consiste

- A produire au moins un cordon thixotrope à partir de la composition non-coulante et réticulable en élastomère silicone adhérente tel que défini supra, et/ou à partir du système tel que défini supra,
- A déposer ce cordon sur la zone de contact d'au moins l'un des éléments à assembler,
- A assembler les éléments en les appliquant les uns contre les autres par leur zone de contact,
- A faire en sorte que la réticulation de l'élastomère intervienne, de préférence par chauffage.

En ce qui concerne le procédé d'application visant la réalisation de joints profilés sur pièce entre au moins deux éléments à assembler, ce procédé est caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement :

- A produire au moins un cordon thixotrope à partir de la composition non-coulante et réticulable en élastomère silicone adhérente tel que dé-

fini supra, et/ou à partir du système tel que défini supra,

- A déposer ce cordon sur la zone de contact d'un des éléments à assembler,
- 5       - A faire en sorte qu'intervienne la réticulation de l'élastomère formant le cordon, de préférence en chauffant.
- Et à assembler les éléments en les appliquant les uns contre les autres au moins par la zone
- 10       de contact comprenant le cordon.

S'agissant du procédé d'application tel que visé ci-dessus, pour la réalisation de joints injectés, il consiste essentiellement à mettre en œuvre des dispositifs d'injection comprenant des moules dans lesquels l'élasto-  
15       mère réticule à chaud.

Dans le cas où il s'agit de joints extrudés, le procédé d'application consiste essentiellement à mettre en œuvre des extrudeuses au sortir desquelles l'élastomère réticule à chaud.

20       Ces dispositifs d'injection et d'extrusion sont bien connus de l'homme de l'art.

Selon un autre de ses objets, la présente invention concerne les joints obtenus par les procédés d'application selon le premier mode d'utilisation tel que défini ci-  
25       dessus.

S'agissant de l'assemblage, et hormis l'assemblage de pièces par joint flué tel que décrit ci-dessus, on peut citer des applications de collage surfacique telles le collage de tissus par exemple sur sièges - sellerie - (secteur  
30       du transport). Les CSI sont particulièrement adaptées à cette application de par leur bon classement au niveau de

la réglementation sécurité feu-fumée, de par son bon niveau de thixotropie qui évite une imprégnation du produit avant réticulation suivi d'un tachage du tissu et enfin de par son bon niveau d'adhérence sur les supports constituant les assises (acier, inox, polyester, ABS, polycarbonate, velours etc...).

Ainsi, suivant un deuxième mode d'utilisation de la composition silicone élastomère additionnée de téflon® selon l'invention, sans exclusion des POS fluorés comme constituants possibles de ladite composition, on applique cette dernière à titre de colle pour l'assemblage d'au moins deux éléments. Un tel procédé d'application est caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement à enduire au moins l'un des éléments à assembler une couche de composition selon l'invention, à assembler lesdits éléments en les appliquant les uns contre les autres, et à faire réticuler la colle élastomère, de préférence par chauffage.

Suivant une disposition avantageuse de l'invention, les éléments à assembler sont en nombre de deux.

Plus préférentiellement encore, l'un des éléments à assembler est un matériau fibreux tissé, tricoté, non tissé à base de fibres naturelles et/ou synthétiques classiques.

Il peut s'agir par exemple d'une application de collage de matériau fibreux e.g. textile, notamment dans le cadre de l'activité de sellerie.

La présente invention concerne enfin une colle notamment pour sellerie, caractérisée en ce qu'elle comprend de la composition telle que définie ci-dessus et/ou du système bicomposant lui-aussi défini ci-dessus, sans exclusion des Pos fluorés comme constituants possibles de ladite composition.

Outre ces application jointoiment et assemblage pour les CSI thixotropées téflon®, on peut mentionner également leurs utilisations en moulage, estampage, tampographie...

5           La présente invention sera mieux comprise à la lumière des exemples qui suivent et qui décrivent les effets de l'incorporation de téflon® dans des RTV standards, la préparation d'une composition élastomère RTV polyaddition, additionné de téflon®, ainsi que l'évaluation des propriétés  
10       rhéologiques de cette composition, de même qu'une application de celle-ci pour un collage dans le domaine de la sellerie.

## 15       EXEMPLES

### **EXEMPLE 1 - EFFET DU TEFLON® SUR DES RTV STANDARDS**

Le téflon® permet de modifier le comportement rhéologique des compositions silicone, en particulier de  
20       les rendre non coulantes.

Le caractère non coulant peut être apprécié par exemple par une mesure de la fluidité Matthis. On note alors la progression de la composition sur une réglette verticale, le produit étant évidemment d'autant moins cou-  
25       lant qu'il se propage peu.

Le tableau ci-dessous montre l'effet comparatif des deux variétés de téflon® ajoutées à des milieux silicones RTV standards non autoadhérents RHODORSIL RTV 2556 de RHODIA SILICONES et RHODORSIL RTV V1065 de RHODIA SILICONES  
30       pour former des CSI, par rapport à un polydiméthylsiloxane

(PDMS) témoin à extrémités triméthylsilyle, à savoir le produit commercial RHODORSIL V100 000 de RHODIA SILICONES.

	TEFLON®	MATTHIS (mm/min)
Huile silicone de viscosité 100Pa.s PDMS témoin		55
Huile silicone de viscosité 100Pa.s PDMS témoin	2,5% poudre 6CN	10
Huile silicone de viscosité 100Pa.s PDMS témoin	2,5% dispersion 30N	10
RHODORSIL RTV 2556		60
RHODORSIL RTV 2556	3% poudre 6CN	0
RHODORSIL RTV 2556	3% dispersion 30N	0
RHODORSIL RTV V1065		10
RHODORSIL RTV V1065	1% poudre 6CN	0
RHODORSIL RTV V1065	1% dispersion 30N	0,6

5 La poudre 6CN est un mélange de 50% de quartz broyé (Sifracco C600) et de 50% de téflon® 6CN caractérisé par une granulométrie voisine de 500 µm.

La dispersion 30 N est une dispersion aqueuse à 60% de téflon®.

10 Ces deux présentations de téflon® sont produites par DuPont.

## **EXEMPLE 2 : PREPARATION D'UNE CSI AUTOADHERENTE**

### **2.1. Préparation d'un prémélange**

15 On prépare tout d'abord une suspension dénommée prémélange en mélangeant à température ambiante dans un réacteur de capacité environ 2 L équipé d'une agitation

centrale du type "ailes de papillon" les ingrédients suivants :

- 5           - Résine D : 210 g de résine de struction  $MM^{Vi}DD^{Vi}Q$  contenant en poids environ 0,6% de groupes viny-  
les (Vi) et constituée de, en poids environ 17%  
de  $(CH_3)_3SiO_{0,5}$  (motifs M), 0,5% de motifs  
 $(CH_3)_2ViSiO_{0,5}$  (motifs  $M^{Vi}$ ), 75% de motifs  
 $(CH_3)_2SiO$  (motifs D) et 8% de motifs  $SiO_2$  (motifs  
Q)
- 10          - POS A : 400 g d'un PDMS bloqué par des motifs  
 $(CH_3)_2ViSiO_{0,5}$  ayant une viscosité d'environ  
100Pa.s et contenant environ 0,0022 fonctions  
SiVi pour 100 g d'huile.
- 15          - 200 g d'une charge de terre de diatomées de sur-  
face spécifique environ  $5m^2/g$  et caractérisée  
par son pH voisin de 8 (CELITE® 350)
- 10 g d'oxyde de magnésium en poudre.

Le tout est homogénéisé pendant environ 50 min à  
une vitesse de rotation de l'agitateur de 200 T ; la tempé-  
20 rature atteint alors environ 80°C.

L'appareil est alors mis sous vide d'environ 25 mm  
Hg et la vitesse d'agitation est augmentée à 500T pendant 5  
min ; dans cette phase, la température atteint environ  
125°C.

25           L'installation est ramenée à pression atmosphérique  
et on rajoute :

- la charge F + PTFE 10 g d'un mélange poudreux constitué  
de 50% en poids de Téflon (Du-Pont, Résine T CN®) et de  
50% en poids de quartz broyé (SIFRACO C-600).

30           L'ensemble est homogénéisé pendant encore 5 à 10  
min à environ 350 T.



On recueille alors le prémélange qui sert à la préparation des parties A et B du bicomposant.

Partie P<sub>1</sub> du bicomposant

Dans le même mélangeur que précédemment, on charge:

- 5       - 415 g du prémélange
- POS A : 81,3 g du PDMS bloqué par des motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{ViSiO}_{0,5}$  ayant une viscosité d'environ 100 Pa.s et contenant environ 0,0022 fonctions, SiVi pour 100 g d'huile promoteur E.3 - 3,5g d'ortho-
- 10       titanate de butyle
- Catalyseur C - 0,02 g de platine métal sous la forme d'un complexe métallique, connu sous le nom de catalyseur de Karstedt.
- Cette masse est homogénéisée pendant 20 à 30 min
- 15       à environ 100 T. Le mélange résultant est ensuite dégazé par mise sous vide 20 à 30 mm Hg.

Partie P<sub>2</sub> du bicomposant

On charge d'autre part dans le mélangeur :

- 20       - 415 g du prémélange
- POS A : 47,95 g du PDMS bloqué par des motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{ViSiO}_{0,5}$  ayant une viscosité d'environ 100 Pa.s et contenant environ 0,0022 fonction SiVi pour 100 g d'huile,
- 25       - POS B: 18,9g d'un poly(diméthyl)(hydrogénométhyl)siloxane, bloqué par des motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{HsiO}_{0,5}$  ayant une viscosité d'environ 25 mPa.s et contenant au total environ 0,7 fonction SiH pour 100 g d'huile
- 30       - Promoteur E.1 : 9g de vinyltriméthoxysilane (VTMO)

- Promoteur E.2 : 9 g de vinyltriméthoxysilane (VTMO)
- Promoteur E.2 : 9 g de glycidoxypropyltriméthoxysilane (GLYMO)
- 5 - Inhibiteur I : 0,15g d'éthynylcyclohexanol.

La masse est homogénéisée pendant 20 à 30 min à environ 100 T. Le mélange résultant est dégazé par mise sous vide de 20 à 30 mm Hg.

## 10 **2.2. Préparation de l'élastomère**

Les parties P<sub>1</sub> et partie P<sub>2</sub> ainsi obtenues sont soigneusement mélangées poids par poids.

### **EXEMPLE 3 : PROPRIETES DE LA CSI DE L'EXEMPLE 2**

15 Pour les évaluations laboratoire, le produit est mis en œuvre à partir d'un pistolet pneumatique permettant d'extruder le produit contenu dans des cartouches bi-composant (2x200cc) : le mélange est réalisé à l'aide d'un mélangeur statique (diamètre 8, 18 éléments mélangeurs)  
20 placé immédiatement à la sortie de la cartouche.

### **3.1 Rhéologie**

#### **3.1.a. Détermination du profil et mesure de la viscosité**

25 Sur appareil CARRI-MED avec un cône de diamètre 2.0cm et un angle de 1°, la viscosité chute très fortement avec le gradient de cisaillement pour atteindre 150 à 200 000 mPa.s avec un gradient de 25 S<sup>-1</sup>.

### 3.1.b. Détermination du profil et mesure de la viscosité

Selon la méthode d'essai RENAULT D55 1996 : un cordon de 2 mm de diamètre est déposé sur une tôle, laquelle est ensuite mise en position verticale. L'évaluation consiste à quantifier la coulure du cordon (en mm) si elle existe. Dans le cas de l'ESA 7142 PEX, la coulure est de 0 mm.

10

## 3.2 Propriétés mécaniques sur éprouvettes H2

### 3.2.a. A l'état initial

Pour ce faire, un film de 2 mm est réalisé : le produit est réticulé pendant 1 heure à 150°C sous presse chauffante. Les éprouvettes sont ensuite prélevées : une mesure de dureté shore A est effectuée puis les propriétés mécaniques (résistance rupture, module, allongement sont évaluées à l'aide d'un dynamomètre de type ZWICK avec une vitesse de traction de 500 mm/min.

Dureté shore A :	44
Résistance rupture :	2,8 Mpa
Allongement :	200%
Module à 100% :	1,4 Mpa

25

### 3.2.b. Au contact des fluides moteurs

A partir d'éprouvettes H2 préparées et évaluées comme précédemment mais ayant subi après réticulation une immersion pendant 72 h 00 dans le fluide considéré.

30

Fluide : huile 15W40 spécification API SJ  
Température 150°C

Dureté Shore A : 27  
5 Résistance rupture : 1,8 Mpa  
Allongement : 189%  
Module à 100% : 1,0 Mpa

### 3.2.c. Avec contraintes thermiques

10 A partir d'éprouvettes H2 préparées et évaluées  
comme précédemment mais ayant subi un vieillissement ther-  
mique de 72h00.

Température : 250°C  
Dureté shore A : 50  
15 Résistance rupture : 2,0 Mpa,  
Allongement : 70%

### 3) **Propriétés d'adhésion**

Stérigmes utilisés : éprouvettes aluminium AG3  
20 Eprouvettes polyamide 66  
chargés 30% fibres de verres.

Les éprouvettes ont une dimension de 100 mm x 25,0  
mm x 4 mm.

25 La surface de collage est de 312,5 mm<sup>2</sup> (12,5 x 25)  
et l'épaisseur du collage est de 1 mm.

Le montage est placé pendant 2 heures à 130°C dans  
une étuve.

L'adhésion est mesurée au travers d'un test de  
30 traction cisaillement réalisé sur un dynamomètre de type  
ZWICK : on détermine la contrainte à la rupture de l'assem-

blage et le faciès de rupture (rupture adhésive ou rupture cohésive si rupture dans la masse du matériau). La vitesse de traction est de 10 mm/min.

Support aluminium : résistance rupture = 2,0 Mpa -  
5 90 à 100% de rupture cohésive.

Support polyamide : résistance rupture = 1,8 - 90 à  
100% de rupture cohésive.

### 3.4) Déformation rémanente à la compression - re- 10 tour élastique du joint

Des pions sont moulés avec l'élastomère considéré (ESA 1) : le produit est coulé dans une cavité de manière à obtenir des pions dont le diamètre est de 29 mm et la hauteur 25 mm. Le tout est placé sous une presse chauffante à  
15 150°C pendant une durée de 1 heure.

Après démoulage des pions, refroidissement, et mesure de la hauteur des pions ( $h_i$ ), ces mêmes pions sont comprimés à 25% au moyen de petites presses avec des cales calibrées de hauteur  $H_c$  pendant 72h00 à 150°C. Le démontage  
20 est réalisé à chaud et 30 min. après la hauteur des pions est de nouveau mesurée ( $h_f$ ).

La DRC est alors calculée grâce à la formule :

$$\text{DRC} (h_i - h_f) (h_i - h_c)$$

25 Avec la CSI de l'exemple 2, on obtient une valeur comprise entre 35 et 40%.

### EXEMPLE 4 : APPLICATION ASSEMBLAGE PAR COLLAGE A L'AIDE DE LA CSI DE L'EXEMPLE 2

30 La composition CSI de l'exemple 2 est extrudée par une unité bi-composante équipée d'un mélangeur statique

puis enduite sur l'envers du tissu velours à un grammage de 150 g/m<sup>2</sup> (racle de 2 mm). La face enduite est ensuite assemblée sur un treillis métallique renforcé par un tissu coton. Le tissu est alors marouflé pour permettre un bon mouillage de la fibre par la pâte silicone avant de faire réticuler l'ensemble pendant 1 heure à 130°C. Des éprouvettes de 5 cm de large sont ensuite découpées pour réaliser un essai de pelage à 180°C sur une unité de traction ZWICK à une vitesse de 50 mm/min ( $\pm 2$ ). Les forces d'adhésion mesurées par pelage sont de 10 N/cm avec une rupture cohésive dans la masse de l'élastomère.

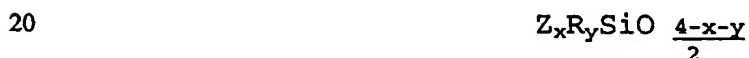
## REVENDICATIONS

1. Composition élastomère silicone non coulante, réticu-  
lable par polyaddition, du type de celles comprenant des  
5 polyorganosiloxanes (POS) porteurs de motifs  $\equiv\text{Si}$ -alcényle  
en  $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$  et de motifs  $\equiv\text{Si}$ -H, à l'exclusion des POS fluorés,  
caractérisée en ce qu'elle contient au moins un agent  
thixotropant contenant au moins une résine fluorée, de pré-  
férence base de polyfluoroéthylène (PFE) et plus préféren-  
10 tiellement encore à base de polytétrafluoroéthylène (PTFE).

2. Composition selon la revendication 1, caractéri-  
sée en ce que les POS qu'elle comprend, sont constitués de  
motifs siloxyles



et/ou les motifs siloxyles de formule :



formules dans lesquelles les divers symboles ont la signi-  
fication suivante :

25 - les symboles R, identiques ou différents, représen-  
tent chacun un groupement de nature hydrocarbonée non hy-  
drolysable, ce radical pouvant être :

\* un radical alkyle ayant de 1 à 5 atomes de car-  
bone et pouvant comporter de 1 à 6 atomes de  
30 chlore,

\* des radicaux cycloalkyles ayant de 3 à 8 atomes de carbone et pouvant contenir de 1 à 4 atomes de chlore,

\* des radicaux aryles, alkyaryles et ayant de 6 à 8 atomes de carbone et pouvant contenir de 1 à 4 atomes de chlore,

\* des radicaux cyanoalkyle ayant de 3 à 4 atomes de carbone ; les groupes méthyle ; éthyle ; propyle ; isopropyle ; butyle ; isobutyle ; n-pentyle ; t-butyle ; chlorométhyle ; dichlorométhyle ;  $\alpha$ -chloroéthyle ;  $\alpha,\beta$ -dicloroéthyle ;

$\beta$ -cyanoéthyle ;  $\gamma$ -cyanopropyle, phényle : p-chlorophényle ; m-chlorophényle ; dichloro-3,5 phényle ; trichloro phényle ; tétrachlorophényle ; o-, p- ou m-totyle ; xylyles comme diméthyl-2, 3-phényle, diméthyl-3, 4-phényle, étant préférés ; les radicaux méthyle et phényle étant particulièrement préférés ;

- les symboles Z, représentant chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkényle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> (de préférence vinyle) ;

- n = un nombre entier égal à 0, 1, 2 ou 3 ;

- x = un nombre entier égal à 0, 1, 2 ou 3 ;

- y = un nombre entier égal à 0, 1 ou 2 ;

- la somme x + y se situe dans l'intervalle allant de 1 à 3.

3. Composition selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisée en ce qu'il comprend :

- A - au moins un polyorganosiloxane présentant, par molécule, au moins deux groupes alcényles, en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> liés au silicium,



- B - au moins un polyorganosiloxane présentant, par molécule, au moins deux atomes d'hydrogène liés au silicium,
- C - une quantité catalytiquement efficace d'au moins un catalyseur, composé d'au moins un métal appartenant au groupe du platine,
- D - éventuellement un promoteur d'adhérence de préférence ternaire, et plus préférentiellement encore consistant en :
  - A E.1 A au moins un organosilane alcoxylé contenant par molécule, au moins un groupe alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>,
  - A E.2 A au moins un composé organosilicé comprenant au moins un radical époxy,
  - A E.3 A au moins un chélate de métal M et/ou un alcoxyde métallique de formule générale : M(OJ)<sub>n</sub>, avec n= valence de M et J=alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, M étant choisi dans le groupe formé par Ti, Zr, Ge, Li, Mn, Fe, Al, Mg,
- F- éventuellement une charge minérale, renforçante ou non,
- G - un polyorganosiloxane qualifié d'allongeur et présentant des motifs siloxyle terminaux à fonctions hydrogénéo,
- H - éventuellement un neutralisant,

- I - éventuellement un inhibiteur de réticulation et/ou autre(s) additif(s) en usage dans ce type de compositions,

5 - J - et éventuellement des charges microsphériques creuses inorganiques expansées ou expansibles.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que son (ou ses) constituants POS A et/ou D est (sont) choisi(s) parmi les POS alcénylsilylés  
10 ayant une viscosité à 25°C  $\eta$  telle que

$$2\,500 < \eta \leq 100\,000 \text{ mPa.s.}$$

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que son (ou ses) constituants POS A et/ou D est (sont) choisi(s) parmi les POS alcénylsilylés  
15 ayant une viscosité à 25°C  $\eta'$  telle que

$$10\,000 < \eta' \leq 200\,000 \text{ mPa.s.}$$

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que l'agent thixotropant qui est à base de polyfluorooléfine (PFO), de préférence PFE et  
20 plus préférentiellement encore PTFE, se présente sous forme pulvérulente sèche ou en dispersion -de préférence aqueuse- et est incorporé à raison de 0,1 à 10%, de préférence 1 à 5% en poids sur sec par rapport à la matière sèche totale de la composition.

25 7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'elle possède une fluidité Matthis (FM) telle que :

$$FM < 0,1$$

de préférence

$$FM < 0,5$$

et plus préférentiellement encore  $FM \approx 0$ .

8. Système bicomposant précurseur de la composition selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que :

- 5       - il se présente en deux parties P1 et P2 distinctes destinées à être mélangées pour former la composition,
- 10       - l'une des deux parties P1, P2 comprend un ou plusieurs POS (A et/ou D) ou (B) porteurs d'une seule espèce de groupements de réticulation, respectivement  $\equiv Si$ -alcényle et  $\equiv Si$ -H ;
- 15       - et dans le cas où le promoteur E comprenant E.1, E.2, E.3 est présent, la partie P1 ou P2 contenant le POS(B) porteur seulement de  $\equiv Si$ -H est exempte de composé E.3 du promoteur (E) et de la partie P1 ou P2 incluant (E.1) du promoteur (E) ne comprenant pas le catalyseur (C).

9. Application de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 et/ou du système selon la revendication 8, sans exclusion des POS fluorés comme constituants  
20 possibles de la composition, à la fabrication de joints « in situ », de préférence de joints écrasés, de joints profilés sur pièce ou de joints injectés ou extrudés.

10. Application selon la revendication 9, à la réalisation de joints écrasés caractérisée en ce qu'elle consiste  
25 essentiellement :

- 30       - à produire au moins un cordon thixotrope à partir de la composition non-coulante et réticulable en élastomère silicone adhérente selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, et/ou à partir du système selon la revendication 8,

-à déposer ce cordon sur la zone de contact d'au moins l'un des éléments à assembler,

- à assembler les éléments en les appliquant les uns contre les autres par leur zone de contact,

5           - à faire en sorte que la réticulation de l'élastomère intervienne, de préférence par chauffage.

11.       Application selon la revendication 9 à la réalisation de joints profilés sur pièce entre au moins deux éléments à assembler, caractérisée en ce qu'elle consiste essentiellement :

15           - à produire au moins un cordon thixotrope à partir de la composition non-coulante et réticulable en élastomère silicone adhérente selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, et /ou à partir du système selon la revendication 8,

- à déposer ce cordon sur la zone de contact d'un des éléments à assembler,

20           - à faire en sorte qu'intervienne la réticulation de l'élastomère formant le cordon, de préférence en chauffant,

- et à assembler les éléments en les appliquant les uns contre les autres au moins par la zone de contact comprenant le cordon.

25   12.       Application selon la revendication 9 à la réalisation

- de joints injectés à l'aide de dispositifs d'injection comprenant des moules dans lesquels l'élastomère réticule à chaud,

- ou des joints extrudés à l'aide d'extrudeuses au sortir desquelles l'élastomère réticule à chaud.

13. Joint obtenu par le procédé d'application sur l'une  
5 quelconque des revendications 9 à 12.

14. Application de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 et/ou du système selon la revendication 8, sans exclusion des POS fluorés comme constituants possibles de la composition, à titre de colle, pour  
10 l'assemblage d'au moins deux éléments d'une couche de composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, et/ou du système selon la revendication 8, à assembler les éléments en les appliquant les uns contre les autres, et à faire réticuler la colle élastomère, de préférence par  
15 chauffage.

15. Application selon la revendication 14, caractérisée en ce que l'un des éléments à assembler est un matériau fibreux, tissé, tricoté, non tissé à base de fibres naturelles ou synthétiques.

20 16. Colle notamment pour sellerie, caractérisée en ce qu'elle comprend de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 et/ou du système selon la revendication 8, sans exclusion des POS fluorés comme constituants possibles de la composition.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/00897

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08L83/04 C09K3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08L C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 686 669 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 13 December 1995 (1995-12-13) claims 1,4 page 5, line 43 -page 7, line 7 page 7, line 25 - line 38 ---	1,2
X	EP 0 618 271 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 5 October 1994 (1994-10-05) claims 1-3,6 page 2, line 1 - line 16 page 3, line 44 - line 54 ---	1,2
A	EP 0 279 414 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD ;TOSHIBA SILICONE (JP)) 24 August 1988 (1988-08-24) claims 1-9 page 3, line 4 - line 12 page 3, line 36 - line 38 ---	1
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 July 2000

Date of mailing of the international search report

20/07/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Depijper, R

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/00897

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 124 235 A (TORAY SILICONE CO) 7 November 1984 (1984-11-07) claim 1 page 6, line 23 -page 7, line 9 ----	1
A	GB 754 164 A (MIDLAND SILICONES LTD.) 1 August 1956 (1956-08-01) claim 1 page 1, line 39 - line 45 page 2, line 76 - line 85 ----	1
A	FR 2 316 286 A (DOW CORNING) 28 January 1977 (1977-01-28) claim 1 page 1, line 1 -page 2, line 13 ----	1
A	EP 0 487 079 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 27 May 1992 (1992-05-27) claims 1,2 -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/00897

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0686669 A	13-12-1995	JP 7335790 A DE 69516755 D US 5561329 A	22-12-1995 15-06-2000 01-10-1996
EP 0618271 A	05-10-1994	JP 6287451 A DE 69405625 D DE 69405625 T US 5428097 A	11-10-1994 23-10-1997 05-02-1998 27-06-1995
EP 0279414 A	24-08-1988	CA 1336928 A DE 3889350 D DE 3889350 T JP 1103636 A JP 2090404 C JP 7116325 B US 5010137 A	05-09-1995 09-06-1994 29-09-1994 20-04-1989 18-09-1996 13-12-1995 23-04-1991
EP 0124235 A	07-11-1984	JP 59176347 A CA 1210545 A DE 3474681 D US 4477626 A	05-10-1984 26-08-1986 24-11-1988 16-10-1984
GB 754164 A		NONE	
FR 2316286 A	28-01-1977	US 4010136 A CA 1055635 A DE 2628991 A GB 1541689 A JP 941541 C JP 52006754 A JP 53021892 B US 4104351 A	01-03-1977 29-05-1979 13-01-1977 07-03-1979 20-02-1979 19-01-1977 05-07-1978 01-08-1978
EP 0487079 A	27-05-1992	JP 4185678 A CA 2055981 A DE 69111195 D DE 69111195 T	02-07-1992 22-05-1992 17-08-1995 07-12-1995



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 00/00897

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C08L83/04 C09K3/10

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C08L C09K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 686 669 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 13 décembre 1995 (1995-12-13) revendications 1,4 page 5, ligne 43 - page 7, ligne 7 page 7, ligne 25 - ligne 38	1,2
X	EP 0 618 271 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 5 octobre 1994 (1994-10-05) revendications 1-3,6 page 2, ligne 1 - ligne 16 page 3, ligne 44 - ligne 54	1,2
A	EP 0 279 414 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD ;TOSHIBA SILICONE (JP)) 24 août 1988 (1988-08-24) revendications 1-9 page 3, ligne 4 - ligne 12 page 3, ligne 36 - ligne 38	1
-/--		



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

3 juillet 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

20/07/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Depijper, R

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem...nde Internationale No

PCT/FR 00/00897

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 124 235 A (TORAY SILICONE CO) 7 novembre 1984 (1984-11-07) revendication 1 page 6, ligne 23 -page 7, ligne 9 ----	1
A	GB 754 164 A (MIDLAND SILICONES LTD.) 1 août 1956 (1956-08-01) revendication 1 page 1, ligne 39 - ligne 45 page 2, ligne 76 - ligne 85 ----	1
A	FR 2 316 286 A (DOW CORNING) 28 janvier 1977 (1977-01-28) revendication 1 page 1, ligne 1 -page 2, ligne 13 ----	1
A	EP 0 487 079 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 27 mai 1992 (1992-05-27) revendications 1,2 -----	1

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 00/00897

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0686669 A	13-12-1995	JP 7335790 A DE 69516755 D US 5561329 A	22-12-1995 15-06-2000 01-10-1996
EP 0618271 A	05-10-1994	JP 6287451 A DE 69405625 D DE 69405625 T US 5428097 A	11-10-1994 23-10-1997 05-02-1998 27-06-1995
EP 0279414 A	24-08-1988	CA 1336928 A DE 3889350 D DE 3889350 T JP 1103636 A JP 2090404 C JP 7116325 B US 5010137 A	05-09-1995 09-06-1994 29-09-1994 20-04-1989 18-09-1996 13-12-1995 23-04-1991
EP 0124235 A	07-11-1984	JP 59176347 A CA 1210545 A DE 3474681 D US 4477626 A	05-10-1984 26-08-1986 24-11-1988 16-10-1984
GB 754164 A		AUCUN	
FR 2316286 A	28-01-1977	US 4010136 A CA 1055635 A DE 2628991 A GB 1541689 A JP 941541 C JP 52006754 A JP 53021892 B US 4104351 A	01-03-1977 29-05-1979 13-01-1977 07-03-1979 20-02-1979 19-01-1977 05-07-1978 01-08-1978
EP 0487079 A	27-05-1992	JP 4185678 A CA 2055981 A DE 69111195 D DE 69111195 T	02-07-1992 22-05-1992 17-08-1995 07-12-1995